

549595

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年10月7日 (07.10.2004)

PCT

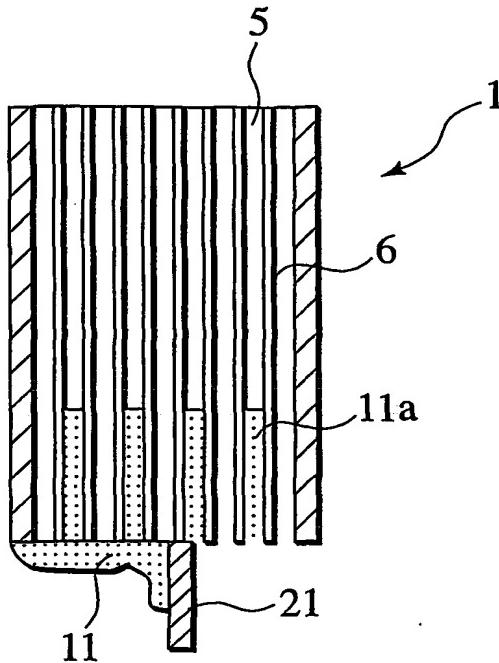
(10)国際公開番号
WO 2004/085059 A1

- (51)国際特許分類⁷: B01J 35/04, B01D 39/20 (74)代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/004208 (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22)国際出願日: 2004年3月25日 (25.03.2004) (84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-084351 2003年3月26日 (26.03.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 室井 ゆみ (MUROI, Yumi) [JP/JP]. 渡辺 厚志 (WATANABE, Atsushi) [JP/JP].
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING HONEYCOMB CATALYST

(54)発明の名称: ハニカム触媒の製造方法



(57)Abstract: A process for producing a honeycomb catalyst, comprising immersing an end face of honeycomb support in a slurry containing ceramic powder placed in a retention container. The slurry is forced into part of the cell structure of the honeycomb support through pressurization of the end face of honeycomb support toward the bottom of the retention container. The honeycomb support having the slurry forced into part of the cell structure is separated from the retention container. The slurry attached to the end face of honeycomb support is removed.

(57)要約: ハニカム触媒の製造方法では、ハニカム担体の端面を貯留容器内のセラミック粉末を含んだスラリーに浸漬する。前記ハニカム担体の端面を貯留容器の底面に対して加圧しながら、前記ハニカム担体のセルの一部にスラリーを圧入する。前記貯留容器から前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を離脱する。前記ハニカム担体の端面に付着しているスラリーを除去する。

WO 2004/085059 A1

WO 2004/085059 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム触媒の製造方法

5 技術分野

本発明は、ディーゼルエンジンの排ガスに含まれている粒子状物質 (particulate) を捕捉して除去する、例えば、D P F (diesel particle filter) のような集塵用のフィルタに用いられるハニカム触媒の製造方法に関する。

10 背景技術

関連のハニカム触媒の製造方法では、炭化珪素からなる多孔質の複数のハニカムセグメントが接着材によって接合され、円形断面等の所定の形状に成形される。この後、ハニカムセグメントの周囲はコート材層によって被覆される。このハニカム担体は、D P F としてディーゼルエンジンの排気系内に配置され、排ガスを浄化する（特開2002-126427号公報参照）。

D P F としてのハニカム触媒は、低い圧力損失、高い捕集効率を要する。このため、ハニカム触媒は、多数のセルを有し、このセルの一部が目封じされる。

発明の開示

20 本発明は、セルの目封じを行う部分におけるヒケ又は貫通孔の発生を防止するハニカム触媒の製造方法を提供する。この方法により、セル内のスラリーを減少させる。

発明の第1の特徴は、次のハニカム触媒の製造方法を企図する。この製造方法は、ハニカム担体の端面を貯留容器内のセラミック粉末を含んだスラリーに浸漬する工程を含む。製造方法は、前記ハニカム担体の端面を貯留容器の底面に対して加圧しながら、前記ハニカム担体のセルの一部にスラリーを圧入 (press into) する工程を含む。製造方法は、前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を前記貯留容器から離脱する工程を含む。製造方法は、前記ハニカム担体の端面に付着しているスラリーを除

去する工程を含む。

前記貯留容器から前記ハニカム担体を離脱しながら、前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去してもよい。

前記貯留容器から離脱したハニカム担体の端面に対して送風し又は加熱してスラリーを乾燥してもよい。
5

前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去する前に、前記貯留容器から前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を離脱してもよい。

前記貯留容器内から離脱した前記ハニカム担体の端面に対して送風または加熱してスラリーを乾燥する前に、前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去してもよい。

10 前記ハニカム担体の端面に対し、スクレーパを相対的にスライドさせてスラリーを除去してもよい。

発明の第2の特徴は、次のハニカム触媒の製造方法を企図する。この製造方法は、ハニカム担体の端面を貯留容器内のセラミック粉末を含んだスラリーに浸漬する工程を含む。製造方法は、前記ハニカム担体の端面を貯留容器の底面に対して加圧しながら、
15 前記ハニカム担体のセルの一部にスラリーを圧入(press into)する工程を含む。製造方法は、前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を前記貯留容器から離脱する工程を含む。製造方法は、前記貯留容器から離脱したハニカム担体の端面に対して送風し又は加熱して前記スラリーを乾燥する工程を含む。

20 図面の簡単な説明

図1は、実施の形態のハニカム触媒を示した斜視図である。

図2は、図1のハニカム触媒の横断面図である。

図3A、3B、3Cは、他のセルの形状を示す平面図である。

図4は、フィルムが取付けられたハニカム担体の斜視図である。

25 図5は、図4のハニカム担体の断面図である。

図6は、ハニカム担体をスラリーに浸漬する工程を説明するための断面図である。

図7は、ハニカム担体の端面にヒケが生じる工程を説明するための断面図である。

図8は、ハニカム担体の端面からスラリーを除去する工程を説明するための断面図である。

図9は、ハニカム担体の端面に対して送風する工程を説明するための断面図である。

図10A、10Bは、ハニカム担体の端面からスラリーを除去するA2法を説明する
5ための断面図である。

図11A、11Bは、ハニカム担体の端面からスラリーを除去するB2法を説明する
ための断面図である。

図12A、12Bは、ハニカム担体の端面からスラリーを除去するC2法を説明する
ための断面図である。

10 図13A、13Bは、ハニカム担体の端面からスラリーを除去するD2法を説明する
ための断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を具体的に説明する。各図において、上述した図の同一の部
15 材には、同一の符号を付して対応させてある。

ハニカム触媒100は、図1に示すように、DPFとしてディーゼルエンジンの排気
系内に配置され、排ガスを浄化する。ハニカム触媒100は、ハニカム担体1を含む。
ハニカム担体1は、炭化珪素からなる多孔質のハニカムセグメント2を含む。ハニカム
セグメント2は、接着材9によって接合されて、断面円形に成形され、その周囲は被覆
20 4によって囲まれる。

ハニカム担体1は、多数のセル5を有し、その一部を封じる。これにより、圧力損失
を低減し、高い捕集効率を達成する。

図2を参照して、ハニカムセグメント2は、多孔質の隔壁6によって仕切られた複数
のセル5を有する。隔壁6は、ヤーアルミナからなるウォッシュコート及びウォッシュ
25 コートの中に触媒金属を保持する。セル5は、軸方向にハニカムセグメント2を貫通す
る。隣接しているセル5の一端部が充填材7によって交互に目封じされている。すなわ
ち、セル5の一端が開いている一方、その他端が充填材7によって目封じされる。その

隣のセル 5 の一端は、充填材 7 によって目封じされる一方、他端は開いている。

この構造によれば、排ガス G 1 は、左端の開口しているセル 5 内に流入する。排ガス G 1、多孔質の隔壁 6 を通過して他のセル 5 へ移動し、他のセル 5 から流出する。排ガス G 1 が隔壁 6 を通過する間に、排ガス G 1 中の粒子状物質が隔壁 6 によって捕捉され
5 る。これにより、排ガス G 1 を浄化する。

ハニカム担体 1 のセル 5 の形状は、実施毛形態に限定されずに、図 7 A に示す四角形セル、図 7 B に示す六角形セル、図 7 C に示す三角形セル、その他の形状でもよい。

ハニカム触媒 100 の製造方法を説明する。

ハニカム担体 1 の原料は、炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 (Si_3N_4)、コーチェラ
10 イト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト (mullite)、ジルコニア (zirconia)、リン酸ジルコニウム (zirconium phosphate)、アルミニウムチタネート (aluminium titanate)、チタニア (titania) あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれた少なくとも一種のセラミック、Fe-Cr-Al 系金属、ニッケル系金属または金属 Si と SiC を用いる。

15 この原料に、メチルセルロース (methylcellulose) 及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース (hydroxypropoxyl methylcellulose) のバインダー、界面活性剤、及び水を添加して、可塑性の坏土を調整する。この坏土は押出成形され、角柱形状のハニカムセグメント 2 を成形する。ハニカムセグメント 2 は、隔壁 6 によって仕切られ、軸方向に貫通する多数のセル 5 を有する。このハニカムセグメント 2 が実施形態のハニカム担体 1 となる。ハニカム担体 1 は、乾燥し、焼成して硬化した後、目封じ工程に供される。
20

次に、図 4～9 を参照して、ハニカム担体 1 (ハニカムセグメント 2) に対して目封じする方法を説明する。

概略として、隔壁 6 によって仕切られた軸方向に貫通する多数のセル 5 を有したハニカム担体 1 の端面を貯留容器 10 内のセラミック粉末を含んだスラリー 11 に浸漬する。この状態で、貯留容器 10 の底面に対してハニカム担体 1 の端面を加圧する。これにより、少なくとも一部のセル 5 にスラリー 11 を圧入する。この後、ハニカム担体 1 を貯留容器 10 から離脱する。これにより、少なくとも一部のセル 5 を目封じする。

詳細には、例えば、水の分散媒にセラミック粉末を混合して、スラリー11を調整する。適宜、結合剤、解膠剤等をスラリーに添加してもよい。セラミック粉末は、ユーグエライト、又は上述したハニカム担体の原料から適宜選択してもよい。結合剤は、ポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol)、その他の加熱によるゲル化特性を有した樹脂を用いてもよい。加熱によるゲル化特性を有する樹脂は、ゲル化の間にセラミック粉末を拘束するためヒケ(凹み、shrinkage hole or recess)を有効に防止する。この樹脂は、メチルセルロースを選択してもよい。

スラリー11は、5～50Pa·s(N/m²·s)程度の粘度、より好ましくは10～20Pa·sの範囲の粘度に、調整して用いられる。粘度5Pa·s未満のスラリーは、ヒケを発生しやすい。粘度50Pa·sを超えるスラリーは、流動抵抗を大きくし、セル内への圧入量を減じて目封じ深さを浅くする。

図4及び5を参照して、ハニカム担体1のり隣り合うセル5を交互に目封じするために、目封じに先立ってハニカム担体1の端面にマスク51が貼り付けられる。マスク51は、ハニカム担体1の端面全体に貼り付けられる。その後、目封じすべきセル5に対応した部分に孔51aが開けられる。この孔開けは、目封じすべきセル5に対応した部分に対して、レーザ光を照射することにより行われる。マスク51は、例えば、ポリエチレン(polyethylene)、ポリエステル(polyester)の樹脂を用いる。

図6を参照して、貯留容器10は、その中に、セラミック粉末が分散媒に分散されたスラリー11で充填される。ハニカム担体1の一方側の端面は、貯留容器10内のスラリー11に浸漬される。この浸漬状態で、ハニカム担体1を加圧して、ハニカム担体1の端面を貯留容器10の底面に対して押圧する。この押圧により、セル5の一部の中へスラリー11を圧入する。すなわち、スラリー11は、マスク51の孔51aと一致したセル5の中へ圧入される。

押圧は、0.05～0.5MPa、又は0.1～0.2MPa程度の圧力を作用させてもよい。この場合、ハニカム担体1の端面を貯留容器10の壁面に対して直交するように浸漬する。

セル5内にスラリー11を圧入する場合、ハニカム担体1の端面を片面づつ順番に圧

入してもよく、また、両端面を同時に圧入してもよい。

図8を参照して、スラリー11の圧入の後、ハニカム担体1は貯留容器10から引き抜かれて離脱する。マスク51がハニカム担体1から除去される。セル5は、その中に、圧入された充填材7としてのスラリー11aを有する。離脱に際して、ハニカム担体1の端面に付着しているスラリー11を除去する。すなわち、ハニカム担体1におけるスラリー11の圧入側の端面に対し、へら(scraper)21を接触させる。接触状態を保ちながら、ハニカム担体1及びへら21が相対的にスライドされる。

このスラリー11の除去により、セル5内のスラリー11aとセル5外のスラリー11とを強制的に切り離す。この分離により、負圧や粘性に起因したヒケの発生させない。マスク51を除去する間も、セル5内のスラリー11aがセル5の外側のスラリー11に随伴することを防止する。これにより、この随伴に起因したヒケの発生を防止する。

さらに、このスラリー11の除去により、セル5内のスラリー11aの表面を大気中へさらす。これにより、短時間で強制的にスラリー11aを乾燥させ、セル5内のスラリー11aの表面を固化させる。この表面の固化は、スラリーの加熱、乾燥の間に、セル5内のスラリー11aがセル内での乾燥・収縮にしながら、スラリー11aの表面においてヒケの発生を防止する。

図9を参照して、別の実施形態では、ハニカム担体1のセル5にスラリー11aを圧入した後、ハニカム担体1を貯留容器10から離脱する。その後、スラリー11aが充填されているハニカム担体1の端面部分を送風または加熱して、スラリー11aを乾燥する。

詳細には、ハニカム担体1におけるスラリー11aの充填側の端面に対して空気A1を送風機23によって送風する。空気A1は、冷風、温風のいずれであってもよい。冷風の場合には、25°C程度の空気A1、温風の場合には60°C程度の空気A1をハニカム担体1の端面に吹き当て、スラリー11aを乾燥させる。この場合、例えば、風量は、8~10m/sec程度であり、吹き当ては、30秒前後で終了する。

送風することなく、ハニカム担体1の端面に対して熱源を直接に接触させて、スラリー11aを加熱、乾燥してもよい。この場合、その端面を140°C程度の熱源に30秒

程度接触させる。

以上の送風または加熱により、セル5内のスラリー11aの表面を短時間で強制的に乾燥させ、セル5内のスラリー11aの表面を固化させる。これにより、スラリーの加熱乾燥の間に、セル5内のスラリー11aがセル内で乾燥収縮しながら、スラリー11aの表面におけるヒケの発生を防止する。

さらに別の実施形態では、スラリー11aの除去と乾燥とを連続して実行してもよい。すなわち、ハニカム担体1をスラリー11から離脱させた際に、ハニカム担体1の端面に付着しているスラリー11の除去を行う。この除去と共に、ハニカム担体1をスラリー11から離脱した後、スラリー11aが充填されているハニカム担体1の端面部分に10 対して送風または加熱を行ってスラリー11aを乾燥してもよい。

このハニカム担体1の端面からのスラリーの強制的な除去と、ハニカム担体1の端面部分への送風または加熱を併用することにより、ヒケの発生をさらに確実に防止する。

図7を参照して比較例を説明する。セル5内にスラリー11を圧入した後、ハニカム担体1を貯留容器10から引き上げ、乾燥炉内で加熱、乾燥する。これによると、セル15 5内に圧入されたスラリー11が、セル5を目封じする充填材7となる。しかし、充填材7にヒケが生じる。

実施例

図10A～図13Bを参照して、貯留容器31の底面は、ハニカム担体1の端面と直交する方向にスライドするスライド部材32を有する。スライド部材32は、貯留容器20 31の一部を構成し、その上面はスラリー11で充填される。

スライド部材32の一端部には、へら33が立ち上がった状に取付けられる。へら33には、0.1～2.0mmの厚さのゴム又は軟質樹脂を使用する。へら33の上端部は、スライド部材32の上面から0.1～2.0mmの高さとなるように立ち上がる。スライド部材32のスライドによって、へら33はハニカム担体1の端面と接触しながら移動する。この移動により、ハニカム担体1の端面の外側に付着しているスラリー11を除去する。なお、この実施例のへら33は、厚さ0.5mmの樹脂で作られ、スライド部材32の上面から0.5mmの高さに設置される。

以下、図10A、図10Bに示すA2法、図11A、11Bに示すB2法、図12A、12Bに示すC2法、図13A、13Bに示すD2法を説明する。

A2法では、図10Aで示すように、ハニカム担体1をスライド部材32の上方から当接する。矢印の方向にハニカム担体1を押圧することにより、その端面をスライド部材32に対して加圧する。この加圧により、スラリー11をハニカム担体1のセル5内に圧入する。その後、図10Bで示すように、スライド部材32を水平方向に沿ってスライドさせる。このスライドにより、へら33はハニカム担体1の端面の外側に付着しているスラリー11を掻き取って除去する。

B2法では、図11Aに示すように、スライド部材32をハニカム担体1の上方から当接する。矢印の方向にスライド部材32を押圧することにより、ハニカム担体1の端面をスライド部材32に対して加圧する。この加圧により、スラリー11をハニカム担体1のセル5内に圧入する。その後、図11Bで示すように、スライド部材32を水平方向に沿ってスライドさせる。このスライドにより、へら33はハニカム担体1の端面の外側に付着しているスラリー11を掻き取って除去する。

C2法では、図12Aで示すように、ハニカム担体1をスライド部材32の横(右)方向から当接して、その端面をスライド部材32に対して押圧する。この押圧により、スラリー11をハニカム担体1のセル5内に圧入する。その後、図12Bで示すように、スライド部材32を縦方向に沿ってスライドさせる。このスライドにより、へら33はハニカム担体1の端面の外側に付着しているスラリー11を掻き取って除去する。

D2法では、図13Aで示すように、スライド部材32をハニカム担体1の横(左)方向から当接して、その端面をスライド部材32に対して押圧する。この押圧により、スラリー11をハニカム担体1のセル5内に圧入する。その後、図13Bで示すように、スライド部材32を縦方向に沿ってスライドさせる。このスライドにより、へら33はハニカム担体1の端面の外側に付着しているスラリー11を掻き取って除去する。

次に、この実施例では、以下のようにハニカム担体1の製造及びその評価を行った。
流体の流路となる複数のセルを有するコーチェライトからなるハニカム担体(外形形状：四角柱状、底面：一辺35mmの正方形、長さ：150mm、セル形状：四角形)

を使用した。このハニカム担体は、適当な粘度に調整した抔土を上記セル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形し、乾燥後、両端面を切断して平滑面とすることにより製造した。

上記ハニカム担体は、その端面において、隣接するセルを交互に目封じ（即ち、市松状に目封じ）するために、一部のセルをマスクした。マスクの方法としては、ハニカム担体の端面全体に粘着性フィルム（樹脂製で、一方の表面に粘着剤が塗布された市販のもの）を貼着した。その後、目封じ部を必要とするセルに相当する部分をレーザにより穴を開けた。

次に、マスクしたハニカム担体の端面をスラリーが貯留された貯留容器中に浸漬した。
10 ハニカム担体の端面を貯留容器の内底面に対して押圧した。これにより、複数のセルのうちマスクをしていないセルの中にスラリーを圧入させて目封じ部を形成した。この際、平滑な液面となるように、貯留容器の中でスラリーを張る。ハニカム担体のマスクをした端面を貯留容器の底面に向けた状態で（すなわち、液面に対して垂直にセットして）、押し込む。これにより、ハニカム担体のマスクをした端面をスラリー中に浸漬した。

15 なお、スラリーは、次のように調整された。すなわち、セラミック粉末としてコージエライト粉末、結合剤として熱ゲル硬化性の結合剤であるメチルセルロース、解膠剤として高分子界面活性剤を混合した。さらに、これに分散媒として水を加えて混合した。

評価は、次のように行われた。目封じされた各 50 本のハニカム担体を製造し、目視にて各ハニカム担体のヒケの発生したセル数を確認した。下記式 (1) に従って、各ハニカム担体についてヒケ発生頻度を算出した。つまり、50 本のハニカム担体についてヒケ発生頻度の平均値を算出した。その平均値をヒケ発生頻度として評価した。なお、全目封じセル数は総セル数の 1 / 2 である。これは、交互に市松状に目封じをしているためである。

$$\text{ヒケ発生頻度 (\%)} = (\text{ヒケ発生セル数} / \text{全目封じセル数}) \times 100 \dots (1)$$

25 上述した「A 2 法」、「B 2 法」、「C 2 法」、「D 2 法」のスラリー圧入方法においては、ハニカム担体を貯留容器の内底面に対して押圧した。その後、貯留容器の底面部に取付けられたへらをスライドしてハニカム担体の端部に付着した余分なスラリーを除去し、

ハニカム担体を取り出した。

一方、スラリー圧入方法「A 1 法」、「B 1 法」、「C 1 法」、「D 1 法」においては、ハニカム担体を貯留容器の内底面に対して押圧した。その後、ハニカム担体をそのまま引き上げて取り出した。

5 これらのスラリー圧入方法において、「A 1 法」及び「A 2 法」は、ハニカム担体を上側、貯留容器を下側に配置してハニカム担体側から加圧した。「B 1 法」及び「B 2 法」は、ハニカム担体を下側、貯留容器を上側に配置して貯留容器側から加圧した。「C 1 法」及び「C 2 法」はハニカム担体及び貯留容器を横方向に配置してハニカム担体側から加圧した。「D 1 法」及び「D 2 法」はハニカム担体及び貯留容器を横方向に配置

10 して貯留容器側から加圧した。

スラリーの乾燥方法について、ハニカム担体を貯留容器の内底面に対して押圧してから取り出した。その直後、熱風乾燥炉内にハニカム担体を入れて 90 °C、40 min で乾燥し (a 法と称する)。ハニカム担体の端部に 25 °C、8~10 m/sec の冷風を 30 sec 当てた。その後、熱風乾燥炉内にハニカム担体を入れて 90 °C、40 min で乾燥した (b 法と称する)。ハニカム担体の端部に 60 °C、8~10 m/sec の温風を 30 sec 当てた。その後、熱風乾燥炉内にハニカム担体を入れて 90 °C、40 min で乾燥した (c 法と称する)。ハニカム担体の端部に 140 °C の熱源を 30 sec 直接触れさせた。この後、熱風乾燥炉内にハニカム担体を入れて 90 °C、40 min 乾燥した (d 法と称する)。

20 表 1 は、スラリー圧入方法に対するヒケ発生頻度を示す。表 2 は、スラリー乾燥方法に対するヒケ発生頻度を示す。表 3 は、スラリー圧入方法及びスラリー乾燥方法を組み合わせた場合に対するヒケ発生頻度を示す。表 4 は、設密度に対するヒケ発生頻度を示す。

表 1

	隔壁厚さ (μm)	セル密度 (個/cm ²)	総セル数 (個)	スラリー 圧入法	スラリー 乾燥方法	ヒケ発生 頻度 (%)

実施例 1	15	200	380	A 1 法	a 法	35. 6
実施例 2	15	200	380	B 1 法	a 法	42. 1
実施例 3	15	200	380	C 1 法	a 法	38. 0
実施例 4	15	200	380	D 1 法	a 法	49. 7
実施例 5	15	200	380	A 2 法	a 法	3. 2
実施例 6	15	200	380	B 2 法	a 法	4. 1
実施例 7	15	200	380	C 2 法	a 法	2. 7
実施例 8	15	200	380	D 2 法	a 法	3. 4

表2

	隔壁厚さ (μm)	セル密度 (個/cm ²)	総セル数 (個)	スラリー 圧入法	スラリー 乾燥方法	ヒケ発生 頻度 (%)
実施例 9	15	200	380	A 1 法	a 法	35. 6
実施例 10	15	200	475	A 1 法	b 法	4. 2
実施例 11	15	200	570	A 1 法	c 法	5. 0
実施例 12	15	200	380	A 1 法	d 法	3. 6

表3

	隔壁厚さ (μm)	セル密度 (個/cm ²)	総セル数 (個)	スラリー 圧入法	スラリー 乾燥方法	ヒケ発生 頻度 (%)
実施例 13	15	200	380	A 1 法	a 法	35. 6

12

実施例 1 4	15	200	570	A 2 法	a 法	3. 2
実施例 1 5	15	200	380	A 1 法	b 法	4. 1
実施例 1 6	15	200	630	A 2 法	b 法	0. 3
実施例 1 7	15	200	570	A 2 法	c 法	0. 2
実施例 1 8	15	200	630	B 2 法	c 法	0. 8

表4

	隔壁厚さ (μm)	セル密度 (個/cm ²)	総セル数 (個)	スラリー 圧入法	スラリー 乾燥方法	ヒケ発生 頻度 (%)
実施例 1 9	15	200	380	A 1 法	a 法	35. 6
実施例 2 0	15	250	475	B 1 法	a 法	39. 7
実施例 2 1	12	300	570	C 1 法	a 法	32. 0
実施例 2 2	15	200	380	A 2 法	b 法	0. 7
実施例 2 3	15	250	475	A 2 法	b 法	0. 5
実施例 2 4	11	270	515	A 2 法	b 法	0. 2

実施例 25	12	300	570	A 2法	b法	0.2
実施例 26	13	330	630	A 2法	b法	0.1

以上の実施例1～4と5～8との比較、実施例9と10～11と比較、実施例13～15と16～18との比較、及び実施例19～21と22～26との比較から、スラリー乾燥方法については、以下の条件が有効である。ハニカム担体を貯留容器の内底面に
 5 対して押圧してから端部を冷風又は温風または熱源で乾燥させ始めるまでの時間を0～30secとする。冷風又は温風または熱源で乾燥させる時間を10sec以上とする。熱源の温度は50～200℃とする。冷風又は温風の風速は5～20m/secとする。

なお、スラリーを除去するためのヘラは、貯留部底面からの高さ0.1～2.0mm、
 10 材質がプラスチックまたはゴム、厚さが0.1～2.0mmの場合に有効である。

産業上の利用可能性

本発明のハニカム触媒は、例えば、車両の排気ガスを浄化するために用いられる。特に、ハニカム触媒は、ディーゼル車の排気ガスから粒子状物質を除去する点で有用である。
 15

本発明によれば、セル内のスラリーとセル外のスラリーとを強制的に切り離す。この切り離しにより、負圧や粘性に起因したヒケの発生を防止する。この切り離しは、マスクを除去する際に、セル内のスラリーがセル外のスラリーに随伴することを防止し、随
 20 伴に起因したヒケの発生を防止する。

さらに、ハニカム担体を貯留容器内から離脱した後、ハニカム担体の端面から過剰なスラリー層を除去する。この除去により、目封じ部表面を大気中へさらして強制的に乾燥させ、ハニカム担体の端面のスラリーを固化させる。これにより、スラリーの加熱、

乾燥の際に、スラリーがセル内で乾燥収縮によるヒケの発生を防止する。

送風又は加熱は、セル内のスラリーを短時間で強制的に乾燥するため、セル内の端面部分のスラリーを短時間で強制的に乾燥し、固化させる。これにより、乾燥時のヒケを防止する。

- 5 スクレーパの相対的なスライドにより、ハニカム担体の端面からスラリーを簡単且つ確実に除去する。

請求の範囲

1. ハニカム触媒の製造方法であって、

ハニカム担体の端面を貯留容器内のセラミック粉末を含んだスラリーに浸漬し、

5 前記ハニカム担体の端面を貯留容器の底面に対して加圧しながら、前記ハニカム担体のセルの一部にスラリーを圧入し、

前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を前記貯留容器から離脱し、前記ハニカム担体の端面に付着しているスラリーを除去する、製造方法。

10 2. クレーム 1 のハニカム触媒の製造方法であって、

前記貯留容器から前記ハニカム担体を離脱しながら、前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去する、製造方法。

3. クレーム 1 のハニカム触媒の製造方法であって、

15 前記貯留容器内から離脱したハニカム担体の端面に対して送風し又は加熱してスラリーを乾燥する、製造方法。

4. クレーム 1 のハニカム触媒の製造方法であって、

前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去する前に、前記貯留容器から前記 20 セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を離脱する、製造方法。

5. クレーム 1 のハニカム触媒の製造方法であって、

前記貯留容器から離脱した前記ハニカム担体の端面に対して送風または加熱してスラリーを乾燥する前に、前記ハニカム担体の端面から前記スラリーを除去する、製造 25 方法。

6. クレーム 1 のハニカム触媒の製造方法であって、

前記ハニカム担体の端面に対し、スクレーパを相対的にスライドさせてスラリーを除去する、製造方法。

7. ハニカム触媒の製造方法であって、

- 5 ハニカム担体の端面を貯留容器内のセラミック粉末を含んだスラリーに浸漬し、
 前記ハニカム担体の端面を貯留容器の底面に対して加圧しながら、前記ハニカム担
 体のセルの一部にスラリーを圧入し、
 前記セルの一部にスラリーが圧入された前記ハニカム担体を前記貯留容器から離脱
 し、
- 10 前記貯留容器から離脱したハニカム担体の端面に対して送風し又は加熱して前記ス
 ラリーを乾燥する、製造方法。

1/9

FIG.1

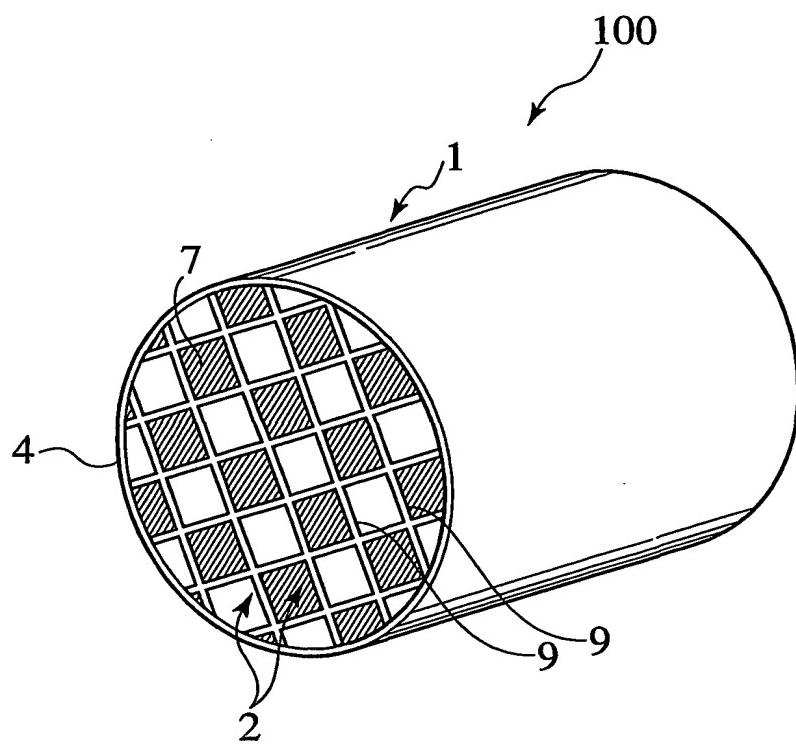
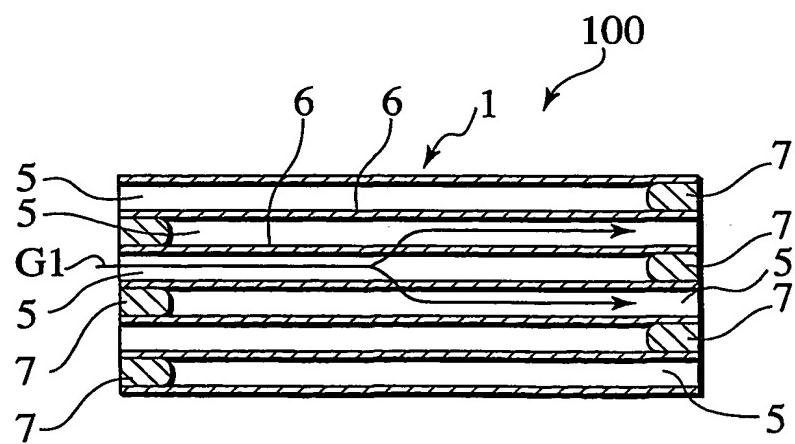
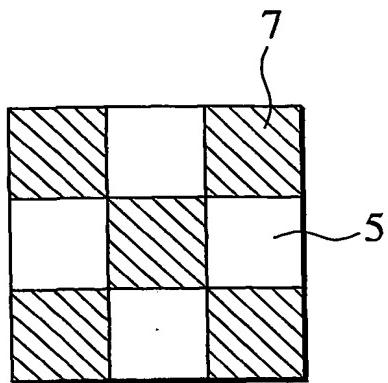
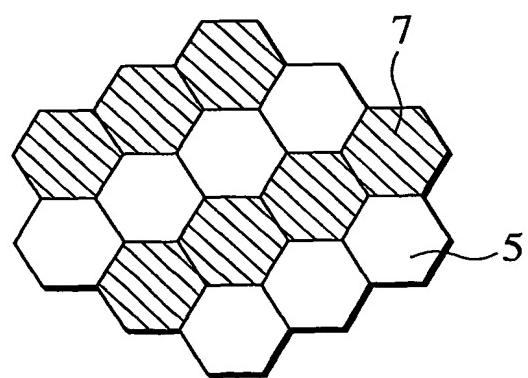
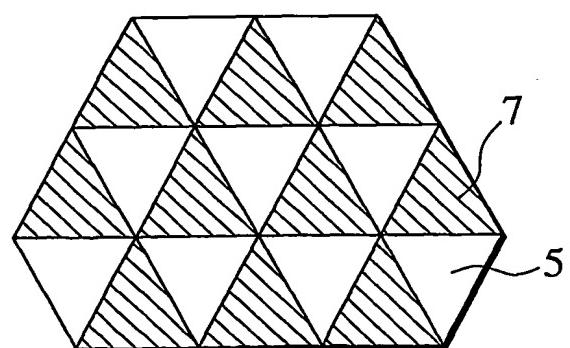


FIG.2



2/9

FIG.3A**FIG.3B****FIG.3C**

3/9

FIG.4

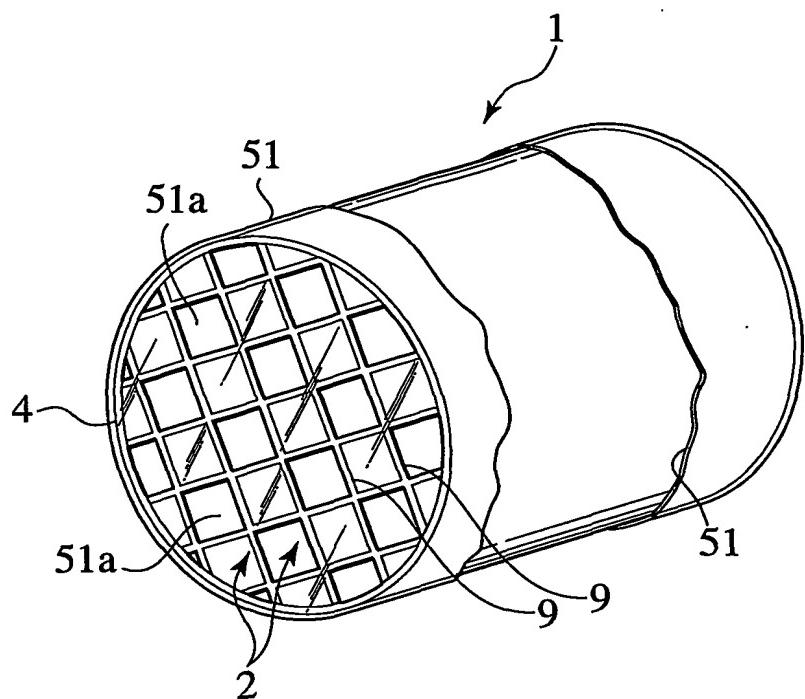
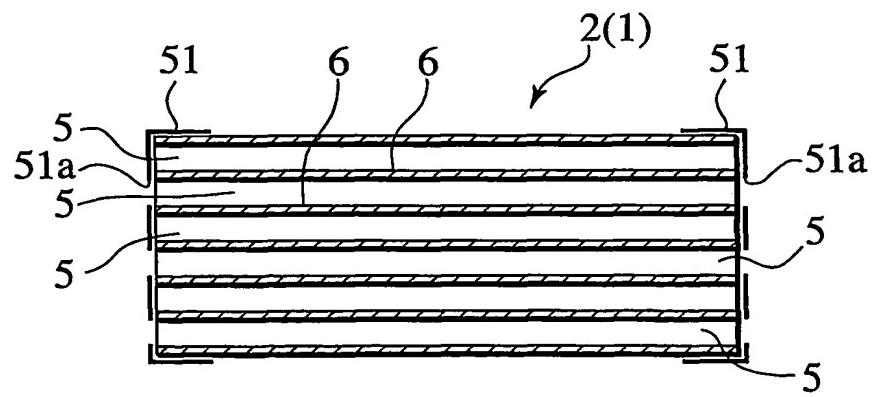
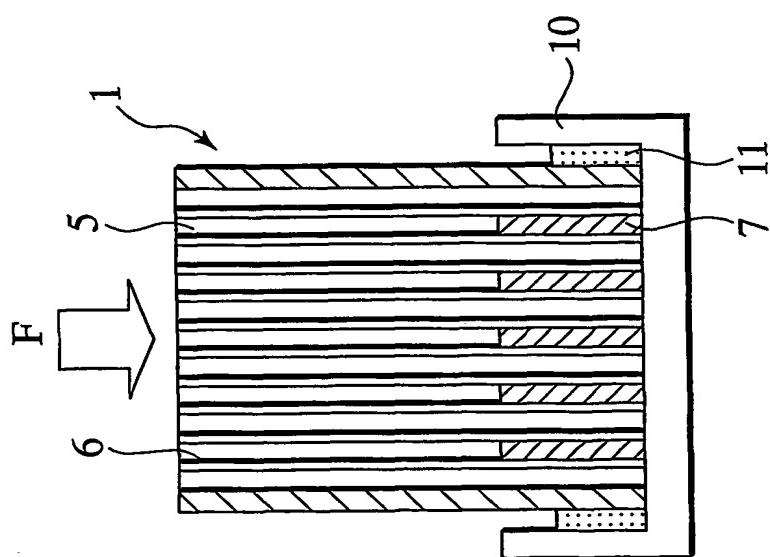
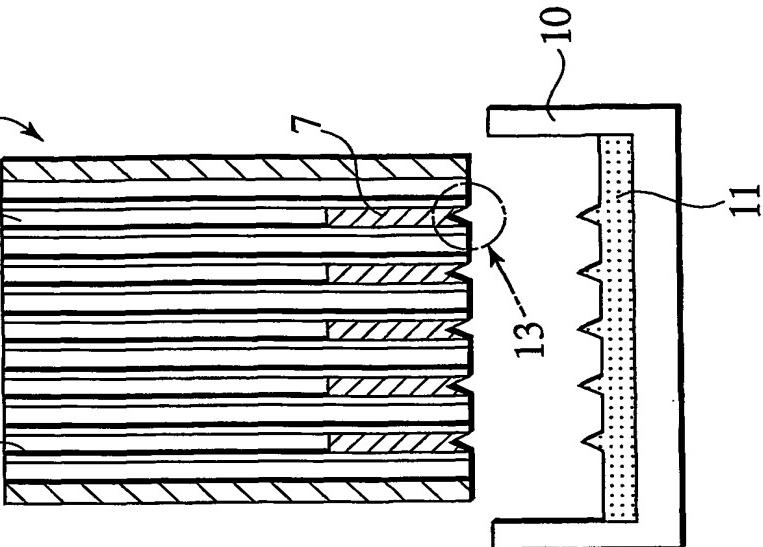


FIG.5



4/9

FIG.6
FIG.7

5/9

FIG.8

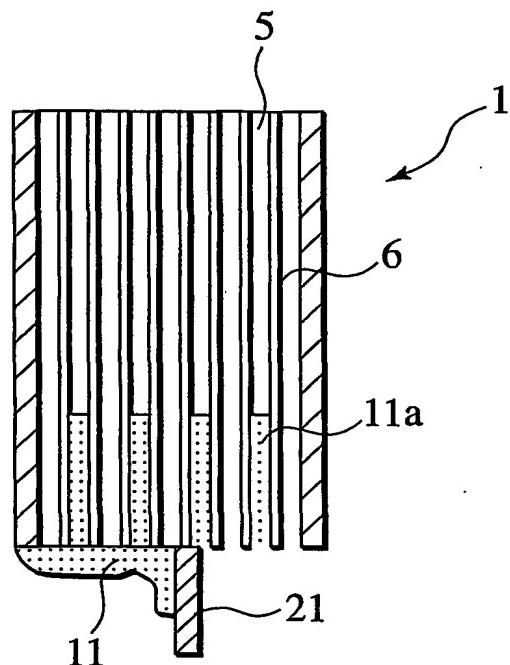
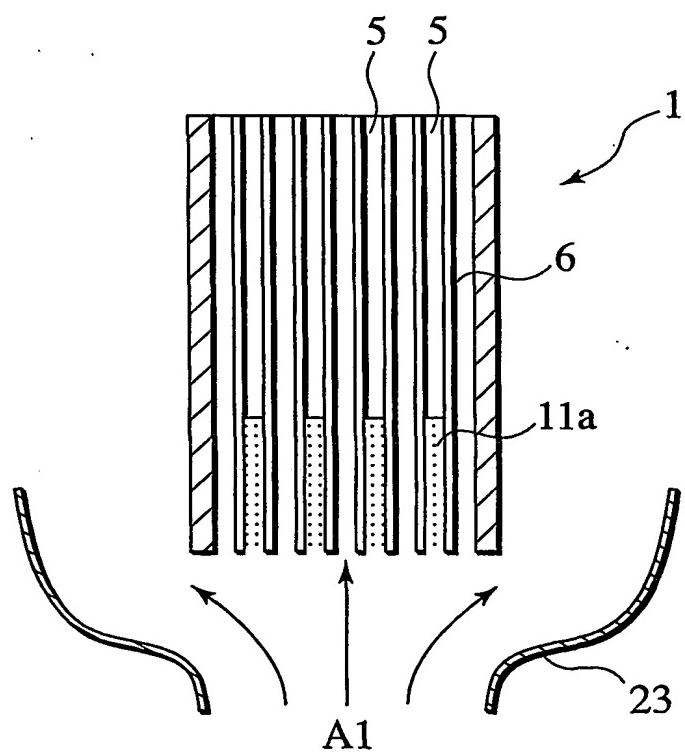


FIG.9



6/9

FIG.10A

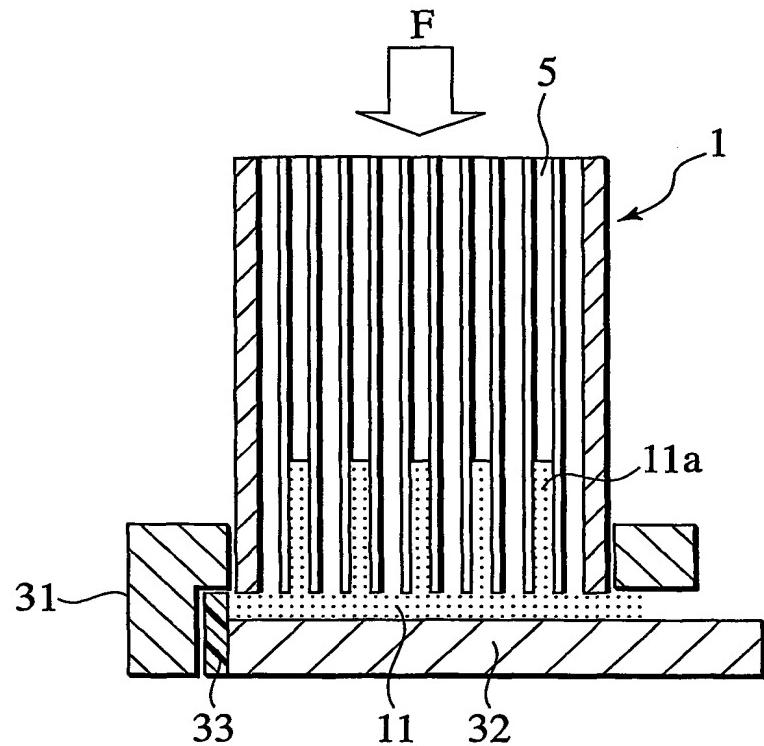
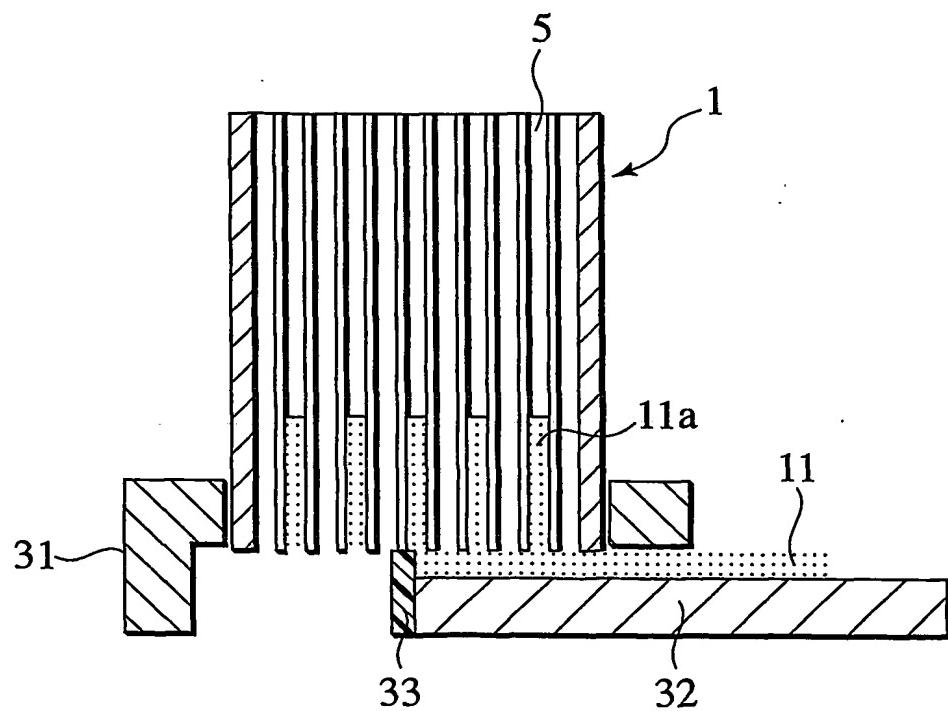


FIG.10B



7/9

FIG.11A

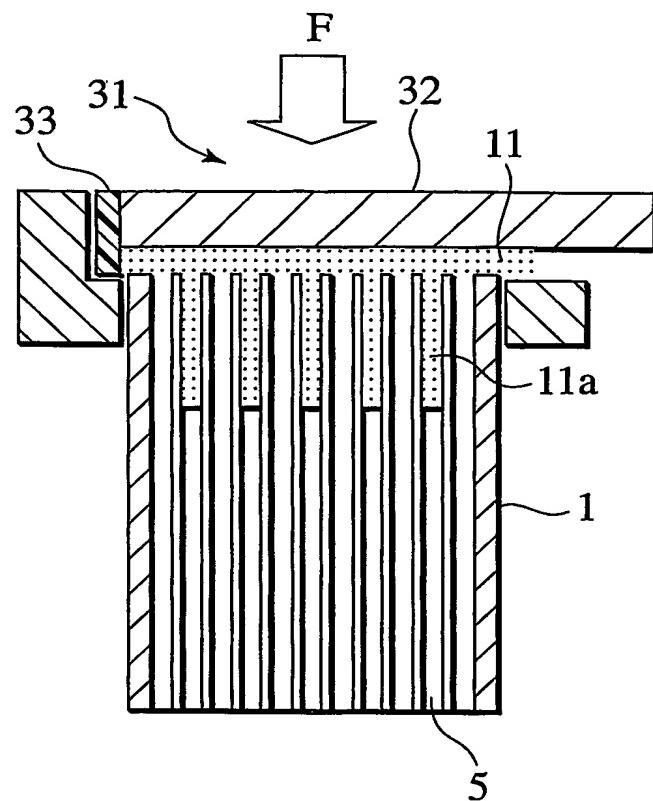
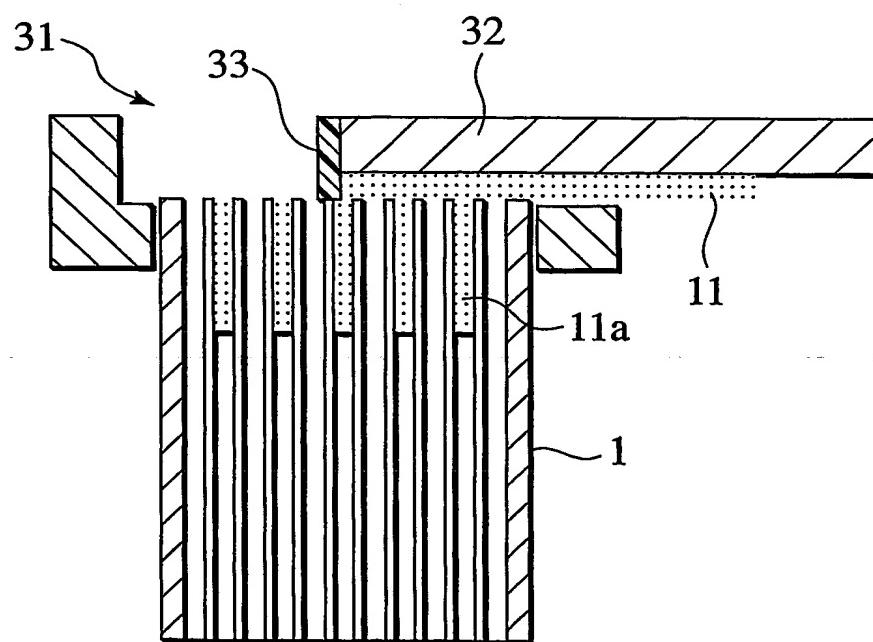


FIG.11B



8/9

FIG.12A

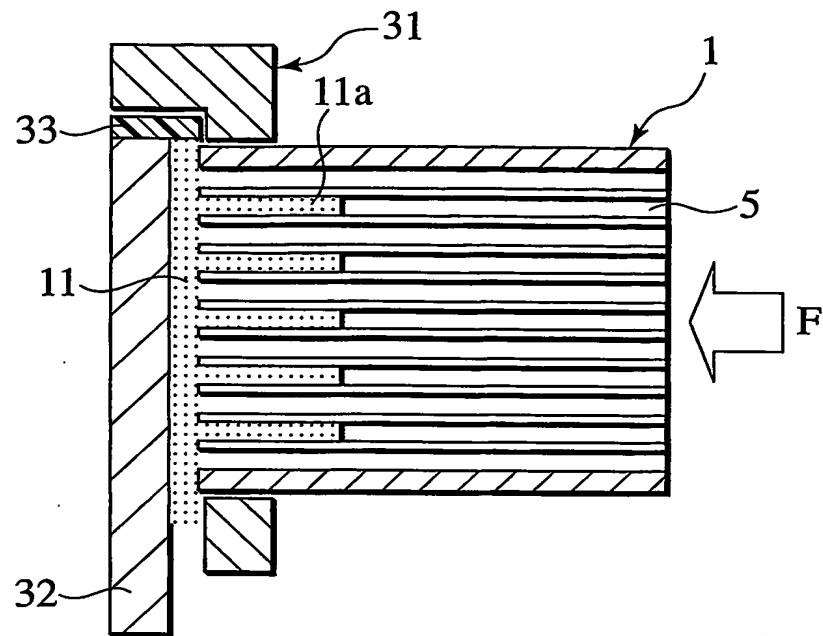
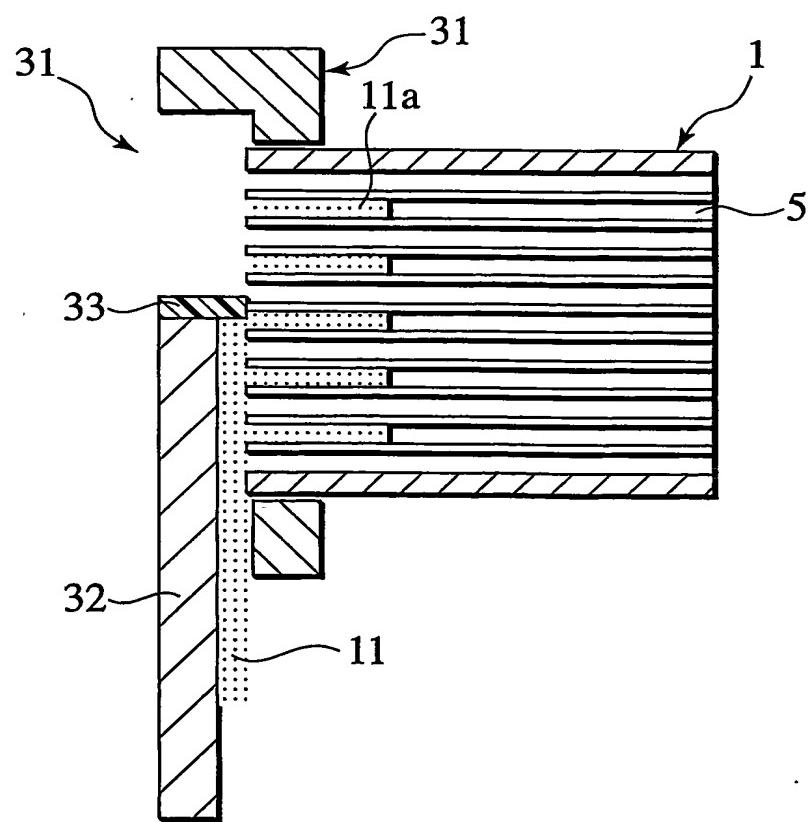


FIG.12B



9/9

FIG.13A

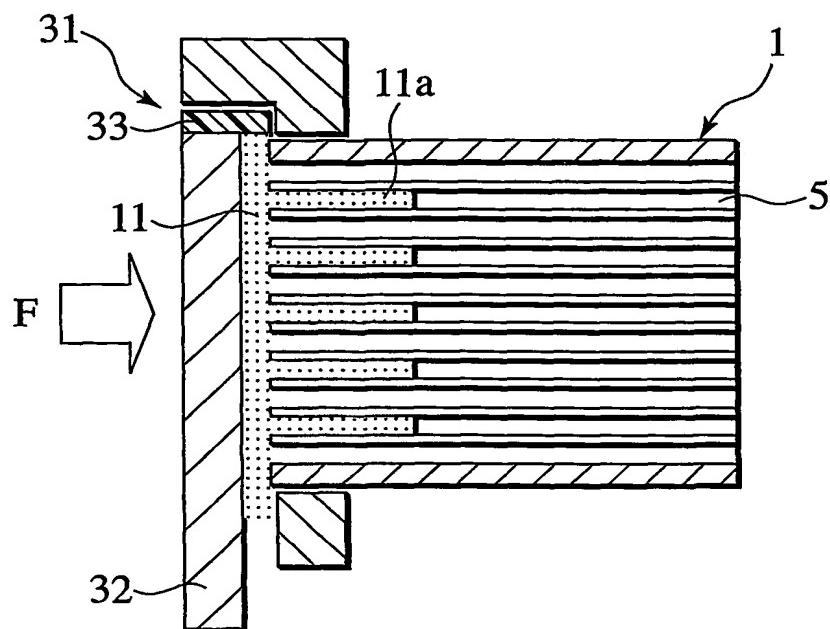
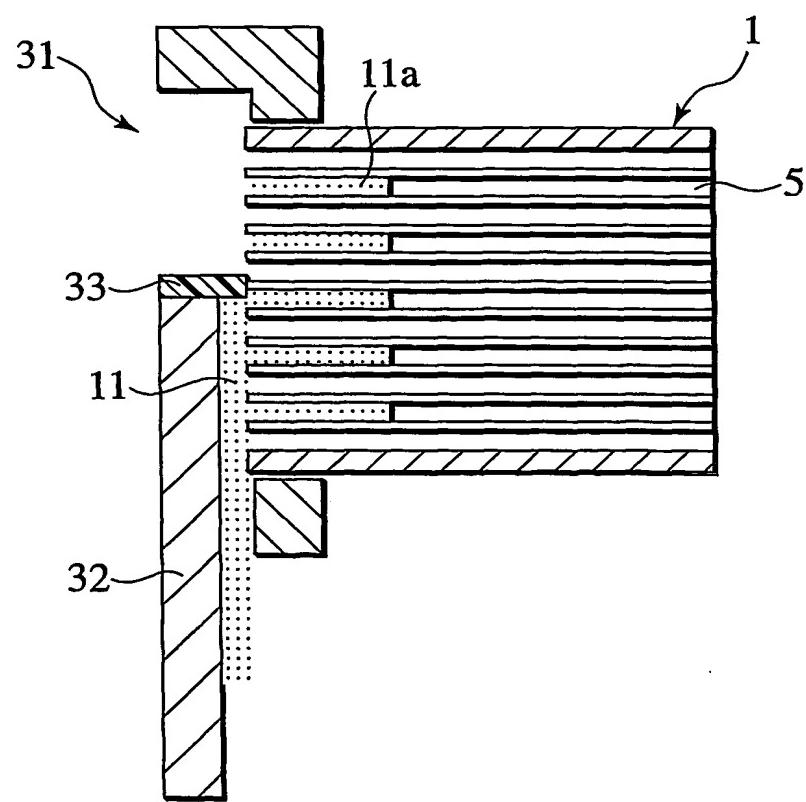


FIG.13B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1' B01J35/04, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1' B01J21/00-37/36, B01D39/20, C04B41/00, B28B11/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-300922 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 October, 2001 (30.10.01), (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-7
X Y	JP 2000-173381 A (Denso Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), & US 2002-0066982 A1 & DE 010158552 A	1-4, 5, 7 6
Y	JP 10-314523 A (Ibiden Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), (Family: none)	6
X Y	JP 08-187435 A (Corning Inc.), 23 July, 1996 (23.07.96), & EP 677948 A2	1-4, 5, 7 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search 14 June, 2004 (14.06.04)	Date of mailing of the international search report 29 June, 2004 (29.06.04)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. 7 B01J35/04, B01D39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl. 7 B01J21/00-37/36, B01D39/20, C04B41/00, B28B11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-300922 A (日本碍子株式会社) 2001.10.30 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-7
X Y	JP 2002-173381 A (株式会社デンソー) 2002.06.21 & US 2002-0066982 A1 & DE 010158552 A	1-4, 5, 7 6
Y	JP 10-314523 A (イビデン株式会社) 1998.12.02 (ファミリーなし)	6
X Y	JP 08-187435 A (コーニング インコーポレイテッド) 1996.07.23 & EP 677948 A2	1-4, 5, 7 6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416